

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2772010号

(45) 発行日 平成10年(1998) 7 月 2 日

(24) 登録日 平成10年(1998) 4 月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 20/26

B 0 1 J 20/26

E

20/30

20/30

// C 0 8 F 8/44

C 0 8 F 8/44

255/00

255/00

請求項の数 3 (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平1-7125

(22) 出願日

平成1年(1989) 1 月13日

(65) 公開番号

特開平2-187143

(43) 公開日

平成2年(1990) 7 月23日

審査請求日

平成7年(1995) 9 月22日

(73) 特許権者

999999999

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号

(72) 発明者

須郷 高信

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子  
力研究所高崎研究所内

(72) 発明者

岡本 次郎

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子  
力研究所高崎研究所内

(72) 発明者

斎藤 恭一

東京都品川区大崎 4-2-13-308

(74) 代理人

弁理士 津田 淳 (外 3 名)

審査官

新居田 知生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミノジ酢酸基を有するキレート樹脂吸着剤の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材がオレフィン又はハロゲン化オレフィンの重合体又は共重合体からなる高分子成形品に電離性放射線を作用させ、エポキシ基を含有する重合性単量体をグラフト重合した後、そのグラフト重合された単量体側鎖のエポキシ基にイミノジ酢酸基を反応固定化することにより、水溶液中の微量の重金属成分を除去、分離することができるイミノジ酢酸基を有するキレート樹脂吸着剤の製造方法。

【請求項2】 エポキシ基を含有する重合性単量体として、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルソルベート、グリシジルメタイタコナート、エチルグリシジルマレアート又はグリシジルビニルスルホナートが使用される請求項1に記載の方法。

【請求項3】 オレフィン又はハロゲン化オレフィンの重

2

合体又は共重合体として、ポリスルホン、又はエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、テトラフルオロエチレン若しくはクロロトリフルオロエチレンの単独若しくは共重合体を使用される請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は精密電子工業、医療、製薬、原子力発電などの各分野における用水中に含まれる金属イオンの除去に応用可能な新規吸着剤に関する。

〔従来の技術〕

従来の水処理技術においては、粒子状のイオン交換樹脂が広く用いられているが、低濃度の溶存イオンを効率的に吸着分離することは困難であり、多量の樹脂を必要とする。

工業排水においては、有害な重金属の流出は社会的に

10

大きな問題であり、コバルト、ニッケル、銅などの微量重金属を選択的に分離除去する技術の確立が急がれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は水処理技術において、微量に溶存するコバルト、ニッケル、銅などの重金属イオンを選択的に吸脱着することが可能な吸着剤を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成する手段を鋭意研究した結果以下の手段によって達成できることを見いだした。

基材がオレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体からなる高分子成形品に電離性放射線を作用させ、エポキシ基を含有する重合性単量体をグラフト重合した後、そのグラフト重合体の側鎖にイミノジ酢酸基を固定化することにより、水溶液中の微量の重金属成分を効率良く除去、分離することが可能であり化学的、物理的に安定な吸着剤が得られることを見いだした。

以下、本発明においてグラフト重合させる基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、またはエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンの単独または共重合体から選択される。

基材として用いられる高分子成形体の形状は、繊維および不織布繊維、粒子、粉末、および織布、シートなど各種の形状から選択することができる。特に、本発明の方法は、形状に限定されることなく、イミノジ酢酸基を固定化できることが特徴である。

基材にグラフトされる重合性単量体は、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルソルベート、グリシジルメタイタコナート、エチルグリシジルマレアート、グリシジルビニルスルホナートなどが用いられ、エポキシ基を含有すれば限定されるものではないが、グリシジルメタクリレート、およびグリシジルアクリレートなどが適している。

本発明のグラフト重合に際して用いる電離性放射線は、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、加速電子線、X線、紫外線などであるが、実用的には加速電子線または $\gamma$ 線が望ましい。

本発明に従って、基材と重合性単量体をグラフト重合させる方法としては、基材と単量体を共存下で放射線を照射する同時照射法と、基材のみに予め放射線を照射した後、単量体と基材とを接触させる前照射法のいずれも可能であるが、前照射法が、グラフト重合以外の副反応を生成しにくい特徴を有する。

グラフト重合の際に、基材を単量体と接触させる方法\*

\*は液状の単量体あるいは単量体溶液と直接接触させる液相重合法と、単量体の蒸気あるいは気化状態で接触させる気相グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も目的に合った選択が可能である。

以下、実施例により、本発明の構成および効果を具体的に述べるが、いずれも本発明を限定するものではない。

〔実施例〕

実施例 1

10 ポリエチレン製極細繊維に電子線加速器（加速電圧2MeV、電子線電流1mA）を用いて、窒素雰囲気下で200K Gyを照射したのち、減圧下でグリシジルメタクリレートの蒸気と40℃で6時間接触させ、気相グラフト重合反応を行った。このときの重量増加率は130%であった。炭酸ナトリウムでpHを12の調整したイミノジ酢酸ナトリウムの0.4mol/L水溶液中にグラフト樹脂を浸して80℃で24時間反応させた。その結果、イミノジ酢酸基量が基材1g当たり2mmolのキレート樹脂を得た。この樹脂を10mmφのガラスカラムに1gを充填し、1ppmの塩化コバルト水溶液をSV=10hr<sup>-1</sup>の流速で流通させて、カラムからの流出液を50mlずつ分画した結果、50分画においても流出液中のコバルト濃度は、0.01ppm以下であった。イミノジ酢酸基を有するキレート樹脂がコバルトイオンに対して明らかに優れた結果を得た。

実施例 2

30 粉末ポリエチレンを基材にして、実施例1と同様な方法でグリシジルメタクリレートをグラフトした結果、グラフト率100%のグラフト樹脂粉末を得た。これに実施例1と同様にイミノジ酢酸基を固定化し、イミノジ酢酸基量が基材1g当たり1.5mmolのキレート樹脂とした。この樹脂1gを10mmφのガラスカラムに充填し、1ppmの硫酸第二銅水溶液をSV=10hr<sup>-1</sup>の流速で流通させた。このとき、流出液中の銅濃度は20時間後も0.02ppmであり、銅イオンについても高い吸着性能を示した。

実施例 3

40 ポリプロピレン製ろ布を基材として、実施例1と同様な方法でグラフト重合反応およびイミノジ酢酸基の固定化反応を行った結果、グラフト率110%、イミノジ酢酸基量基材1g当たり1.5mmolのキレート樹脂を得た。これを直径30mmのろ布として、1ppmの塩化ニッケル水溶液を1.5ℓろ過したときの透過液のニッケル濃度は0.02ppm以下であり、ニッケルについても優れた吸着性能を示した。

〔発明の効果〕

本発明により、水溶液中の重金属イオンに対して高い吸着性能を示す精密電子工業、医療、製薬、原子力発電などの各分野において有用な材料を提供することができた。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭48-47987 (J P, A)  
特開 昭48-47985 (J P, A)  
特開 昭58-205544 (J P, A)  
特開 昭50-115277 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. <sup>6</sup>, DB名)  
B01J 20/00 - 20/34